

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-83265

⑬ Int.Cl.³
C 04 B 35/58識別記号
102 W府内整理番号
7412-4G

⑭ 公開 平成2年(1990)3月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素の製造方法

⑯ 特 願 昭63-232620

⑰ 出 願 昭63(1988)9月19日

⑱ 発明者 橋本 信行 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工
場内⑲ 発明者 今村 保男 福岡県大牟田市新開町1 電気化学工業株式会社大牟田工
場内

⑳ 出願人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明細書

1. 発明の名称

窒化珪素の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. シリコン粉末100重量部に対し酸化アルミニウム粉末2.5～6.0重量部、アルミニウム及び／又は窒化アルミニウム粉末2.0～10.5重量部、酸化セリウム粉末4.5～9.5重量部を混合し、次いでその混合粉末と成形バインダーとの混練物を成形乾燥した後窒素含有雰囲気下1000～1500°Cの温度範囲で加熱窒化することを特徴とする窒化珪素の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、易粉碎性、易焼結性でありしかも高強度を賦与することの出来る窒化珪素の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来より、シリコン粉末に酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム等の焼結助剤を

添加し窒化固溶させてなる窒化珪素固溶粉の製造法が知られている(特公昭52-43486号公報、特開昭58-110632号公報)。しかし、これらの方で得られた窒化珪素固溶体は粉碎性が悪く、同一粉碎条件で粉碎された粉末を用いて焼結体を製造しても、1600°C焼結に於ける窒化珪素焼結体の相対密度は92%程度しかなく、また曲げ強度も十分に高くはないという欠点があつた。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、例えば常圧焼結法により、窒化珪素焼結体を製造するに際し、易焼結性でかつ高強度を賦与することが出来る易粉碎性の窒化珪素の製造方法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

即ち、本発明は、シリコン粉末100重量部に対し酸化アルミニウム粉末2.5～6.0重量部、アルミニウム及び／又は窒化アルミニウム粉末2.0～10.5重量部、酸化セリウム粉末4.5～9.5重量部を混合し、次いでその混合粉末と成形バイン

ターとの混練物を成形乾燥した後窒素含有雰囲気下1000～1500℃の温度範囲で加熱炤化することを特徴とする炤化珪素の製造方法である。

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明で使用するシリコン粉末は平均粒径2～15μmのものが好ましく、粒径が細かくなり過ぎると炤化反応の制御がむづかしくなり、また粗過ぎても炤化反応に長時間を要するか未反応シリコンを残すことになる。シリコン粉末は純度97%以上の単結晶、多結晶いずれの粉末でも使用出来る。

次にシリコン粉末に対し、酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウムの焼結助剤を添加する。その添加量はシリコン粉末100重量部に対して、酸化アルミニウム粉末は2.5～6.0重量部である。2.5重量部未満では緻密化の効果が少なく、6重量部越えてもそれ以上の緻密化は期待出来ずかえつて焼結体の強度が低下する。アルミニウム及び/又は窒化アルミニウム粉末は2.0～10.5重量部である。2.0重量

～1500℃の温度で加熱炤化する。炤化温度が1000℃未満ではほとんど炤化が進まず、一方、1500℃を越えては生成した炤化珪素の一部が焼結するため次工程での粉碎が困難になる。窒素含有雰囲気としては、窒素単独、又は水蒸、一酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、アンモニアガス等と窒素との混合ガスである。場合によつてはアンモニア雰囲気でも可能である。

以上のようにして得られた本発明の炤化珪素は酸化アルミニウム、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウムが固溶したと考えられるターピン化珪素である。次にこの炤化珪素を焼結体用原料とするには、ジョークラッシャー、振動ミル等の粉碎手段を用いて平均粒径1μm以下、比表面積7m²/g以上の粉末に調製する。この炤化珪素粉末は各種焼結体を例えれば常圧焼結法により得るに際し、易焼結性で焼結体に高強度を賦与することができる。

なお、本発明により製造された炤化珪素粉末は常圧焼結法にのみ適用されるものではなく、従来

部未満では緻密化の効果が小さく、また10.5重量部を超えてもそれ以上の緻密化は期待出来ない。酸化セリウム粉末は4.5～9.5重量部である。

4.5重量部未満では緻密化は進まず強度は向上しない。一方、9.5重量部を超えても焼結体のそれ以上の高強度発現は認めない。焼結助剤の比表面積としては、酸化アルミニウムは5m²/g以上、アルミニウム、窒化アルミニウム、酸化セリウムは3m²/g以上が望ましい。

次に、シリコン粉末と焼結助剤の混合粉末を温度1～2%のブチラールのエタノール溶液のごときアルミニウム、窒化アルミニウムと反応しない適当な成形パインダーと混練する。他の成形パインダーとしては、2～5%のポリメチルメタアクリレートのトルエン溶液、2～5%のアクリル樹脂のダイフロン溶液、3～6%のツツクスのエタノール溶液などが使用できる。混練はミックスマスター混練機や土練機等で行う。

次いで、混練物を押出し成形、プレス成形等で所望形状に成形し乾燥後窒素含有雰囲気下1000

のホットプレス成形法等にも勿論適用できる。

以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

[実施例]

シリコン粉末(平均粒径10μm、比表面積3m²/g)に焼結助剤として酸化アルミニウム粉末(平均粒径1.0μm、比表面積6m²/g)、アルミニウム粉末(粒度44μm以下、比表面積5.6m²/g)、窒化アルミニウム粉末(平均粒径1.9μm、比表面積3.5m²/g)、酸化セリウム粉末(平均粒径2.6μm、比表面積3.2m²/g)を第1表に示す配合割合でミックスマスター混練機に投入・混合し、次いで、その混合物に対して濃度1.5%ブチラールのアルコール溶液を外割で2.5%添加混練した後レンガ成形機を用いてブロック形状に成形し炤化用原料とした。

この原料をバッテ式の炤化炉に装入し窒素雰囲気下1000～1480℃まで徐々に昇温しながら加熱炤化を行つた。加熱開始から炤化完了まで合計100時間を要した。次に、得られた炤化珪

素成形体をショークラッシャー、振動ミルを用いて範式粉碎後さらにポールミルにて湿式で20時間粉碎して第1表に示す粉末を得た。

この粉末を100kg/cm²の圧力で10×60×7mm形状に金型成形後1000kg/cm²の圧力で静水圧プレス成形を行つた。得られた成形体を常圧焼結炉で窒素空氣下(1550~1800°C)×6時間で焼結させた。その際の結粉としては、成形体の焼結時の分解抑制の目的で酸化アルミニウム5重量%、酸化セリウム5重量%、酸化鈰素30重量%、窒化珪素60重量%から成るものを使つた。

得られた焼結体の表面を研削加工しアルキメデス法(JIS R 2205に準拠)で嵩比重を測定し各々理論密度で除して100を掛け相対密度を算出した。焼結体の嵩比重を測定した後、その試料についてJIS R-1601「ファインセラミックスの曲げ強度試験方法」に準拠した常温3点曲げ強度を測定した。それらの結果を第1表に示す。

なお、比較例7と8で用いた酸化イットリウム

は市販品であり平均粒径2.1μm、比表面積9.0m²/gである。また、酸化イットリウムを用いた原料配合系の焼結時の結粉としては酸化アルミニウム5重量%、酸化イットリウム5重量%、酸化鈰素30重量%、窒化珪素60重量%から成るものを使つた。また、比較例9と10では、結粉として酸化アルミニウム10重量%、酸化鈰素30重量%、窒化珪素60重量%から成るものを使つた。

第1表

種別	原 料 配 合 (重量部)				粉 碎 性		焼 結 体				
	シリコン	酸化アルミニウム	アルミニウム	酸化アルミニウム	酸化セリウム	比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μm)	1550°C×6時間	1600°C×6時間	1800°C×6時間	
実施例	1	100	2.5	2.0	—	4.5	8.7	0.6	97.2	600	98.3
	2	100	2.5	2.0	—	9.5	8.5	0.6	98.4	670	98.9
	3	100	2.5	—	2.0	4.5	8.6	0.6	97.1	600	98.0
	4	100	2.5	—	2.0	9.5	8.6	0.6	97.5	690	98.7
	5	100	6.0	2.0	—	4.5	8.4	0.6	98.0	590	99.0
	6	100	6.0	2.0	—	9.5	8.5	0.6	98.4	670	99.2
	7	100	6.0	—	2.0	4.5	8.4	0.6	98.2	620	99.1
	8	100	6.0	—	2.0	9.5	8.5	0.6	98.0	630	99.0
	9	100	2.5	10.5	—	4.5	7.8	0.8	98.9	610	99.7
	10	100	2.5	—	10.5	4.5	7.7	0.8	98.7	610	99.6
	11	100	6.0	10.5	—	9.5	8.1	0.7	98.9	670	99.8
	12	100	6.0	—	10.5	9.5	7.9	0.8	98.7	670	99.7
	13	100	4.0	2.5	—	7.0	8.8	0.6	98.9	660	99.5
	14	100	4.0	—	2.5	7.0	9.0	0.6	98.7	720	99.3
	15	100	4.0	—	2.0	7.0	8.6	0.6	98.8	700	99.3
比較例	1	100	2.0	4.0	—	7.0	8.5	0.6	97.0	540	98.1
	2	100	6.5	—	4.0	7.0	8.3	0.7	98.2	580	98.9
	3	100	4.0	1.5	—	7.0	8.6	0.6	97.1	570	98.2
	4	100	4.0	—	11.0	7.0	8.0	0.8	98.5	550	98.9
	5	100	4.0	4.0	—	4.0	8.3	0.7	98.4	540	98.9
	6	100	4.0	—	4.0	10.0	8.4	0.7	98.3	590	98.8
	7	100	6.0	4.0	—	7.0	5.4	1.8	87.2	320	91.1
	8	100	—	6.0	—	7.0	5.5	1.7	87.5	330	91.6
	9	100	55.5	—	55.5	—	5.3	1.7	90.0	320	93.1
	10	100	55.5	—	—	—	6.1	1.5	89.0	310	92.0

〔発明の効果〕

本発明の方法で得られた緻化珪素粉末は、常圧焼結法により焼結体を製造する際に低圧で焼結することができしかも高強度な焼結体とすることができる。

特許出願人 電気化学工業株式会社